

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-167833

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087

(21)Application number : 04-318830

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1992

(72)Inventor : HIRANO NOBUHIRO
OTA HIDEKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformly incorporate a colorant such as carbon black into separate toner particles and to provide an electrophotographic toner excellent in coloring property and electrostatic charge stability and not causing trouble such as scattering or fog by improving the dispersibility of the colorant.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains a colorant with an adsorbed copolymer of one or more kinds of monomers selected among vinyl- contg. arom. hydrocarbon monomers and (meth)acrylate monomers with sodium styrenesulfonate. The copolymer has 50-1,000 degree of polymn. and contains one sodium styrenesulfonate segment in one molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrophotography characterized by containing the coloring agent to which the copolymer which fulfills the following conditions is sticking.

** the copolymer of the at least one or more sorts of monomers and styrene sulfonic-acid sodium which are chosen from a vinyl aromatic series system hydrocarbon monomer and (meta) an acrylic ester monomer -- ** --
- [Claim 2] which has one segment to which the degree of polymerization consists of styrene sulfonic-acid sodium into ** copolymer 1 molecule by 50-1000 The toner for electrophotography according to claim 1 whose dielectric dissipation factor tandelta is 0.02 or less and whose surface density of charge is two or more nC/cm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the toner for electrophotography used for the image formation which applied an electrostatic copying machine and the so-called Carlsson processes, such as a laser beam printer, to the detail more about the toner for electrophotography.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to compound a black toner by the suspension-polymerization method, after carrying out mixed distribution of the coloring agent into a monomer, the approach of carrying out a suspension polymerization is common. However, a coloring agent, especially carbon black have oxygen content functional groups, such as a quinone nature hydroxyl group, a carbonyl group, and a carboxyl group, on a front face, since these functional groups are hydrophilic properties, they are lacking in the compatibility over an oily monomer, and it is easy to condense them in a monomer. For this reason, only by only adding carbon black in a monomer and carrying out mixed distribution mechanically, it does not distribute to homogeneity in a monomer, but when it is made into a toner, problems, such as a fall whenever black, and electrification nonuniformity, generate carbon black.

[0003] In order to raise the dispersibility in the inside of the monomer of carbon black conventionally, the advanced technology shown below is proposed.

** The technique indicated by the JP,59-52253,A ** JP,60-117253,A above-mentioned ** and ** raises the dispersibility of carbon black by carrying out surface preparation of the carbon black using a silane system coupling agent or a titanium system coupling agent.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the artificer etc. did experiment examination, even if it used the silane system coupling agent or titanium system coupling agent indicated by the above-mentioned ** and **, the dispersibility of the carbon black in a monomer obtained the result of hardly improving.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the toner for electrophotography characterized by containing the coloring agent which is adsorbing the copolymer which has the segment which the degree of polymerization is 50-1000, and consists of styrene sulfonic-acid sodium with the copolymer of the at least one or more sorts of monomers and styrene sulfonic-acid sodium which are chosen from a vinyl system aromatic series system hydrocarbon and (meta) an acrylic ester monomer in [one] 1 molecule is offered.

[0006] Moreover, dielectric dissipation factor tandelta of the toner for electrophotography is 0.02 or less, and, as for surface density of charge, it is desirable that they are two or more 9 nC/cm, and this physical-properties value is attained when conductive matter, such as carbon black, carries out homogeneity distribution into a toner.

[0007]

[Function] In this invention, it is the copolymer of the at least one or more sorts of monomers and styrene sulfonic-acid sodium which are chosen from a vinyl system aromatic series system hydrocarbon and (meta) an acrylic ester monomer, and the degree of polymerization is 50-1000, and it is the remarkable description to contain the coloring agent which is adsorbing the copolymer which has among the copolymer one segment which consists of styrene sulfonic-acid sodium in 1 molecule.

[0008] As a result of an artificer's etc. examining this invention wholeheartedly, at least one or more sorts of monomers which the sulfonic-acid sodium group tends to stick to the functional group on front faces of a coloring agent, such as carbon black, and are chosen from a vinyl aromatic series system hydrocarbon monomer and (meta) an acrylic ester monomer are ***** things at the knowledge of excelling in compatibility with an oily monomer.

[0009] That is, at least one or more sorts of monomers chosen from the vinyl aromatic series system hydrocarbon monomer and (meta) acrylic ester monomer which are excellent in compatibility with one oily monomer can distribute the coloring agent front face to stability as a result of the adsorption of the segment which becomes oxygen content functional groups, such as a quinone nature hydroxyl group on the front face of a coloring agent, a carbonyl group, and a carboxyl group, from the sulfonic-acid sodium in the copolymer concerning this invention, without the next door coloring agent, alias a wrap, condensing.

[0010] It becomes [two or more coloring agents will be in the condition that the bridge was constructed with one molecule of a copolymer, / the floc of a coloring agent is formed in a monomer and / dispersibility] poor and is not desirable in order that these segments may stick to two or more carbon black, when there are two or more segments which consist of styrene sulfonic-acid sodium in a copolymer here. In addition, the number of segments which consists of styrene sulfonic-acid sodium in a copolymer is computed from the presentation mole fraction of the average degree of polymerization of a copolymer, and styrene sulfonic-acid sodium.

[0011] Moreover, about a degree of polymerization, since a styrene sulfonic-acid sodium presentation molar fraction will become large if smaller than 50, the solubility to the increase of compatibility over the water of a copolymer and the oily monomer of a copolymer not only gets worse, but it has a bad influence also on the electrification nature of a toner and the moisture resistance containing such a copolymer. Conversely, if polymerization degree exceeds 1000, it is not desirable, in order that the amount of a copolymer required to stabilize distribution of a coloring agent may increase, increase of the viscosity of a dispersed system may be caused as a result and aggravation of manufacture effectiveness and the particle size distribution of a toner may broadcloth-ize. Polymerization degree means the number of the monomers which constitute a polymer here. The molecular weight of a polymer is measured and calculated in fact.

[0012] Dielectric dissipation factor $\tan\delta$ of the toner for electrophotography is 0.02 or less, and, as for surface density of charge, it is desirable that they are two or more 9 nC/cm. Since the distribution of coloring agents, such as carbon black, of a larger toner than 0.02 is uneven, dispersion arises in the electric physical properties of particle each, dielectric dissipation factor $\tan\delta$ cannot carry out frictional electrification to homogeneity, but no being charged and a reverse electrification toner particle occur, and it becomes toner scattering and the cause of a natural complexion fogging. Moreover, toner scattering and a natural complexion fogging occur in many cases that surface density of charge is less than two 9 nC/cm.

[0013] Here, dielectric dissipation factor $\tan\delta$ is the ratio of the conduction current (I_d) which flows when alternating voltage is impressed to a toner, and the repetitive current (I_c) which flows by dielectric polarization, and it is expressed with $\tan\delta = I_d/I_c$. This $\tan\delta$ value is an index which shows the dispersibility of conductive matter, such as carbon black in a toner, and since the conduction current will increase if the dispersibility of carbon black is bad, $\tan\delta$ becomes large. As a measuring method, 20kg /of toners is pressed by the pressure of 2 cm, it fabricates to a pellet type, a 100kHz alternating current is impressed to this pellet, and dielectric loss is measured with an LCR meter.

[0014] surface density of charge is the amount of charges which per unit surface area of a toner holds, and when this was small, and image appearance is carried out and it carries out, toner scattering and a natural complexion fogging occur. Since the increase of the conductivity of a toner and charge maintenance capacity will decline if the dispersibility of conductive matter, such as carbon black in a toner, is bad, surface density of charge becomes small. This surface density of charge carries out mixed stirring of a toner and the ferrite carrier, measures the amount of electrifications of the developer which carried out frictional electrification by the blowing off method, and is computed by $\tan\delta$ (ing) this value with the specific surface area (it measuring with a nitrogen adsorption process) of a toner.

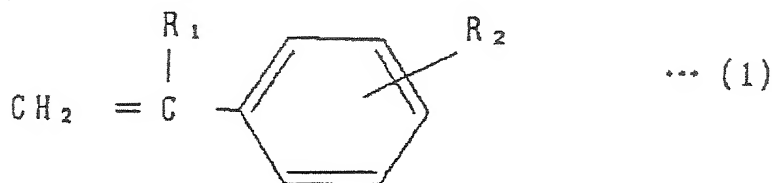
[0015]

[The polymerization of a copolymer] Although especially the polymerization method for obtaining a copolymer is not limited, a distributed polymerization method, a solution polymerization method, and the emulsion-polymerization approach are good. In this case, it is among the mixed medium of the water and the water miscibility organic solvent which are mentioned later, and it is desirable to carry out a polymerization under existence of a general distributed stabilizer and the polymerization initiator mentioned later.

[0016] The oil solubility monomer as a start raw material of a copolymer is a vinyl aromatic hydrocarbon monomer or (meta) acrylic ester. As a vinyl aromatic hydrocarbon monomer, what a general formula is expressed with a bottom type (1) to is used, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, alpha-chloro styrene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, p-chloro styrene, p-ethyl styrene, and a divinylbenzene are specifically raised, and independent [these] or two sorts or more can be used together.

[0017]

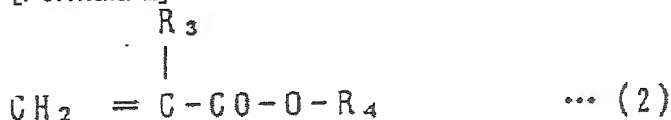
[Formula 1]



[0018] R1 shows a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or a halogen atom among a formula, and R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and halogen atom, an alkoxy group, a nitro group, or a vinyl group. moreover, as acrylic ester (meta) The acrylic monomer as which a general formula is expressed in a bottom type (2) is used. Specifically A methyl acrylate, To an ethyl acrylate, butyl acrylate, and acrylic-acid-2-ethyl, KISHIRU, Acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid phenyl, a methyl methacrylate, Methacrylic-acid hexyl, methacrylic-acid-2-ethylhexyl, a beta-hydroxy ethyl acrylate, gamma-hydroxy acrylic-acid propyl, delta-hydroxy butyl acrylate, beta-hydroxy ethyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate ester, tetraethylene glycol dimethacrylate ester, etc. are raised, and independent [these] or two sorts or more can be used together.

[0019]

[Formula 2]



[0020] R3 shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula, and R4 shows a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-12, a hydroxyalkyl radical, or a vinyl ester radical. Generally the presentation ratio of the above-mentioned oil solubility monomer and styrene sulfonic-acid sodium is 30% or less as a weight ratio in the presentation molar fraction of the styrene sulfonic-acid sodium to the above-mentioned oil solubility monomer, and is good to use by 20% or less of weight ratio especially.

[0021]

[How to make a copolymer stick to a coloring agent front face] Especially the method of making a copolymer stick to a coloring agent front face is not limited. For example, what is necessary is just to carry out mixed distribution of the mixture which consists of each specified quantity of the medium which dissolves a coloring agent, a copolymer, and a copolymer by approaches, such as stirring, a ball mill, and a supersonic wave. In this case, 50% or less of the addition of the coloring agent to the medium which dissolves a copolymer is desirable. Although the amount of adsorption of a copolymer to a coloring agent can be checked with the weight difference of the coloring agent before and behind adsorption, it may be judged by mixing time etc. in simple.

[0022] a coloring agent -- a pigment and a color -- it is -- for example, insoluble-azo-pigment [, such as carbon black; fast yellow, dysazo yellow, JISUAZO Orange, and naphthol red,] (JIAJI coupling of aromatic amine is carried out, and obtained); -- perylene system pigment [, such as isoindolino system pigment; Quinacridone system pigment; perylene Scarlett, such as toner pigment; isoindolino yellow glee NISSHU, such as phthalocyanine pigment; FANARU lakes, such as a copper phthalocyanine, a tannin lake, and KATANORU, and an isoindolino yellow ready issue, and perylene MARUN,]; etc. is raised. Toluene, a tetrahydrofuran, dioxane, etc. are mentioned as a medium which dissolves a copolymer.

[0023]

[Manufacture of a toner] The toner for electrostatic-charge images of this invention is obtained by the general approaches, such as a suspension-polymerization method or the grinding method, and especially the manufacture approach is not limited. The manufacture approach by the suspension-polymerization method and the grinding method is considered as instantiation, and is shown below.

[Toner manufacture by the suspension-polymerization method] In the toner manufacture by the polymerization method, a toner constituent can be obtained by adding a polymerization nature monomer further to the above-mentioned carbon black dispersion liquid, and adding a charge control agent better known than before and a wax if needed.

[0024] It is a kind at least and the thing which was chosen from the group which consists of a vinyl aromatic hydrocarbon monomer and (meta) acrylic ester as a polymerization nature monomer used by this invention and which was used as the above-mentioned oil solubility monomer can be used. Although the distributed stabilizer used for a well-known suspension polymerization in itself as a distributed stabilizer at the time of carrying out suspension distribution can be used, the point that removal from the polymer particle after the stability of a particle and a polymerization is easy to an inorganic dispersant is desirable, and difficulty water solubility mineral salt impalpable powder is used especially. Specifically, a calcium sulfate, phosphoric-acid 3 calcium, a magnesium

carbonate, a barium carbonate, a calcium carbonate, an aluminum hydroxide, a silica, etc. can be raised. The amount of the dispersant used is not seen but it is desirable 0.001 – 10 weight section and to carry out 0.005–5 weight section extent use especially to the 100 weight sections.

[0025] As a polymerization initiator, peroxides, such as azo compounds, such as azobisisobutyronitril, and cumene hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, dicumyl peroxide, G t-butyl peroxide, a benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, etc. are raised, and a thing meltable to especially the above-mentioned monomer is desirable. Moreover, in addition to this, the combination of the ionizing radiation and ultraviolet rays like gamma-line and an acceleration electron ray, and various photosensitizers can also be used.

[0026] The loadings of these polymerization initiators are good in the amount usually used, and, generally per [0.1] brewing monomer – its 10 weight sections are desirable. Generally 1 – 50 hours is suitable for polymerization temperature and time amount at the temperature of 40–100 degrees C. Stirring [****] which a reaction homogeneous as a whole produces is sufficient as stirring of the system of reaction, and in order to prevent the polymerization control by oxygen, it is desirable for inert gas, such as nitrogen, to permute the system of reaction, and to perform a polymerization.

[0027] Generally 0.1–30 micrometers especially of particle size of the toner generated by this polymerization are 1–20 micrometers, and the particle size distribution of a toner are comparatively regular, and narrow. Since a toner is obtained in the form of the granular object of the above-mentioned size range, the generated particle is filtered and it washes with water or a suitable solvent as occasion demands, and it dries and a toner is obtained.

[Toner manufacture by the grinding method] In the toner manufacture by the grinding method, after making a copolymer stick to a coloring agent, centrifugal separation etc. separates and the coloring agent to which the copolymer stuck, and the medium which dissolves a copolymer are dried. After that, it is based on manufacture of the general grinding method. Specifically, mixed stirring of binding resin, a coloring agent, a charge control agent, the release agent, etc. is carried out. Mixed stirring should be performed under the conditions on which low loading and low shearing force act, and, generally various mixed stirring equipments, such as a conical blender, a ribbon blender, a V type blender, a NAUTA mixer, a Henschel mixer, and a ball mill, can perform it. Mixed stirring temperature is good to consider as temperature lower than the glass transition point (Tg) of binding resin. Although required mixed mixing time is different with the class of equipment, and an input, generally the range for 10 – 300 minutes is suitable. Thus, melting kneading of the obtained pre-mixing is carried out with a conventional method, and this kneading object is ground and classified and it considers as a toner.

[0028]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.

[Composition of a copolymer]

Dimethyl sulfoxide (solvent) The 300 weight sections Styrene The 100 weight sections Styrene sulfonic-acid sodium Two weight sections azobisisobutyronitril (polymerization initiator) One weight section A benzoyl peroxide (polymerization initiator) After performing solution polymerization at 80 degrees C for 10 hours, making each ingredient of 1 weight section above fully stir under a nitrogen air current after the mixed dissolution, It condensed and the copolymer resin (copolymer A) which the dimethyl sulfoxide and distilled water which are a solvent are volatilized, and consists of styrene and styrene sulfonic-acid sodium was obtained. When the molecular weight of this copolymer was measured by GPC, it was Mw=11000 (average degree of polymerization 100). When asked for the presentation ratio of a copolymer from the spectrophotometric measurement using the adsorption property to the sulfone radical of a methylene blue, it was St/NaSS presentation =99/1. Let this copolymer be Copolymer A.

[0029] Various copolymers were compounded, as the presentation ratio and polymerization initiator concentration of styrene sulfonic-acid sodium / styrene were changed and were shown in the following table by the above-mentioned approach.

[0030]

[Table 1]

	重合度	1分子中のスチレンスルホン酸 ナトリウムを有するセグメント数
共重合体A	100	1
共重合体B	800	1
共重合体C	100	3
共重合体D	800	5
共重合体E	30	1
共重合体F	1300	1

[0031]

[Example 1]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer A The monomer dispersion liquid of carbon black were obtained by supplying the above-mentioned carbon black in the styrene monomer the 3 weight sections above-mentioned copolymer was made to fully dissolve, and carrying out with a ball mill for 20 hours using 2.3mm stainless steel ball.

[0032] The diameter of carbon black distribution which carbon black was distributed by stability, without condensing in a monomer, and was measured with the laser diffraction type particle-size-distribution meter was 0.25 micrometers.

[Manufacture of a toner]

Carbon black dispersion liquid 40 weight sections styrene 40 weight sections butyl methacrylate 18 weight sections divinylbenzene 0.9 weight sections diethylene glycol 2.5 weight sections dimethacrylate charge control agent 1 The 0.5 weight sections ("BONTORON S-44" ORIENT CORP. make)

Charge control agent 2 The 0.5 weight sections ("kaya set T-2" Nippon Kayaku Co., Ltd. make)

Azobis dimethyl The toner constituent was obtained by fully carrying out mixed stirring more than of 3 weight sections valeronitrile. The suspension oil droplet with a pitch diameter of 10.3 micrometers was obtained by using the homomixer made from the formation of a special opportunity for the continuous phase which adjusted this from the water 400 weight section, the tribasic-calcium-phosphate 6.3 weight section, and the sodium dodecylbenzenesulfonate 0.004 weight section, and making it suspend for 10 minutes in 8000rpm. The polymerization was performed for this at 80 degrees C for 8 hours, and the toner was obtained by repeating filtration washing.

[0033]

[Example 2]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer B The monomer dispersion liquid of carbon black were obtained by supplying the above-mentioned carbon black in the styrene monomer the 20 weight sections above-mentioned copolymer was made to fully dissolve, and carrying out with a ball mill for 20 hours using 2.3mm stainless steel ball.

[0034] The diameter of carbon black distribution which carbon black was distributed by stability, without condensing in a monomer, and was measured with the laser diffraction type particle-size-distribution meter was 0.25 micrometers. The toner was compounded like the example 1 using these carbon black dispersion liquid.

[0035]

[The example 1 of a comparison]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer C One weight section (the addition of a copolymer was added so that the number of mols of styrene sulfonic-acid sodium might become the same as that of examples 1 and 2.)

[Manufacture of a toner] The toner was compounded like the example 1 using the above-mentioned coloring agent.

[0036]

[The example 2 of a comparison]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer D Four weight sections (the addition of a copolymer was added so that the number of mols of styrene sulfonic-acid sodium might become the same as that of examples 1 and 2.)

[Manufacture of a toner] The toner was compounded like the example 1 using the above-mentioned coloring agent.

[0037]

[The example 3 of a comparison]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer E One weight section (the addition of a copolymer was added so that the number of mols of styrene sulfonic-acid sodium might become the same as that of examples 1 and 2.)

[Manufacture of a toner] The toner was compounded like the example 1 using the above-mentioned coloring agent.

[0038]

[The example 4 of a comparison]

[Processing of a coloring agent]

Styrene 100 weight sections carbon black 15 weight sections (trade name "MA-100" Mitsubishi Kasei Corp. make)

Copolymer F 40 weight sections (the addition of a copolymer was added so that the number of mols of styrene sulfonic-acid sodium might become the same as that of examples 1 and 2.)

[Manufacture of a toner] The toner was compounded like the example 1 using the above-mentioned coloring agent.

[0039]

[Evaluation] The result of having evaluated the toner engine performance is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2]

	カーボン分散径 (レーザー回折法)	トナー性能評価		
		Tan δ	表面電荷密度	複写試験
共重合体 A (実施例 1)	0.25 μ m	0.0070	12.1 nC/cm ²	良好
共重合体 B (実施例 2)	0.25 μ m	0.0086	11.7 nC/cm ²	良好
共重合体 C (比較例 1)	0.35 μ m	0.0216	8.7 nC/cm ²	カブリ発生
共重合体 D (比較例 2)	0.30 μ m	0.0242	8.1 nC/cm ²	カブリ発生
共重合体 E (比較例 3)	0.25 μ m	0.0316	7.2 nC/cm ²	トナー飛散、カブリ発生
共重合体 F (比較例 4)	1.91 μ m	0.0407	6.3 nC/cm ²	トナー飛散、カブリ発生

[0041] The toners of an example 1 were $\tan\delta=0.0070$ and volume-resistivity $=1.1\times 10^9$, when carbon black is carrying out minute distribution into the toner at homogeneity, has sufficient black tint, fabricated to the pellet type and measured dielectric loss with the LCR meter. The saturated zone electrical quantity in the ordinary temperature normal relative humidity when developer-izing this toner with a silicon coat ferrite carrier showed -30.1microC/g, and it was almost changeless in the amount of electrifications to the bottom of high-humidity/temperature, and was -28.8microC/g. When this developer was carried in the copying machine (trade name "DC-1205" Mita industrial company make), it is the good image of image concentration 1.4, and there was also no degradation by **proof [20,000 sheet].

[0042] When the copy trial was performed about the toner of an example 2, it is the good image of image concentration 1.4, and there was also no degradation by **proof [20,000 sheet]. In the toner using the copolymer of the examples 1-4 of a comparison, $\tan\delta$ is large, surface density of charge is low, and when all carry out a copy trial, problems, such as toner scattering and a natural complexion fogging, have occurred.

[0043]

[Effect of the Invention] With the copolymer of the at least one or more sorts of monomers and styrene sulfonic-acid sodium which are chosen from a vinyl system aromatic series system hydrocarbon and (meta) an acrylic ester monomer By distributing in a monomer the coloring agent which is adsorbing the copolymer which has the segment which the degree of polymerization is 50-1000, and consists of styrene sulfonic-acid sodium in [one] 1 molecule It became possible to distribute a coloring agent to homogeneity, and the coloring agent contained in homogeneity at particle each, it excelled in coloring nature and electrification stability, and it became possible to obtain the toner for electrophotography without faults, such as toner scattering and fogging.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-167833

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/09 9/087			G 0 3 G 9/ 08	3 6 1 3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-318830	(71)出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番28号
(22)出願日	平成 4 年(1992)11月27日	(72)発明者	平野 暢宏 大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番28号 三田工業株式会社内
		(72)発明者	太田 英樹 大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番28号 三田工業株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー

(57)【要約】

【目的】 本発明は、カーボンブラック等の着色剤の分散性を向上させることにより、着色剤をトナー粒子個々に均一含有させ、着色性、帯電安定性に優れ、トナー飛散、カブリ等の不具合のない電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【構成】 本発明によれば、ビニル系芳香族系炭化水素及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体で、その重合度が50~1000であり、かつスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントを1分子中に1個有している共重合体を吸着している着色剤を含有することを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の条件を満たす共重合体が吸着している着色剤を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

①ビニル芳香族系炭化水素モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体で、

②その重合度が50～1000で、

③共重合体1分子中にスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントを1個有している

【請求項2】 誘電正接 $\tan \delta$ が0.02以下で、かつ表面電荷密度が nC/cm^2 以上である請求項1記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関し、より詳細には静電式複写機や、レーザービームプリンター等の、いわゆるカールソンプロセスを応用した画像形成に使用される電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 懸濁重合法で黒色のトナーを合成するには、着色剤をモノマー中に混合分散させた後に懸濁重合する方法が一般的である。しかし、着色剤、特にカーボンブラックは表面にキノン性水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等の酸素含有官能基を有し、これら官能基は親水性であるため油性単量体に対する親和性に乏しく、単量体中で凝集しやすい。このため、単にカーボンブラックをモノマー中に添加して機械的に混合分散するだけではカーボンブラックはモノマー中に均一に分散せず、トナーとした場合に黒色度の低下、帯電ムラ等の問題が発生する。

【0003】 従来、カーボンブラックのモノマー中での分散性を向上させるために、以下に示す先行技術が提案されている。

①特開昭59-52253号公報

②特開昭60-117253号公報

上記①、②に開示された技術は、シラン系カップリング剤又はチタン系カップリング剤を用いてカーボンブラックを表面処理することにより、カーボンブラックの分散性を向上させるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、発明者等が実験検討したところ、上記①、②に開示されたシラン系カップリング剤又はチタン系カップリング剤を用いてもモノマー中のカーボンブラックの分散性はほとんど向上しないという結果を得た。

【0005】

【問題を解決するための手段】 本発明によれば、ビニル系芳香族系炭化水素及び（メタ）アクリル酸エステルモ

ノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体で、その重合度が50～1000であり、かつスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントを1分子中に1個有している共重合体を吸着している着色剤を含有することを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0006】 また、電子写真用トナーの誘電正接 $\tan \delta$ は0.02以下で、かつ表面電荷密度は $9nC/cm^2$ 以上であることが好ましく、この物性値はトナー中にカーボンブラック等の導電性物質が均一分散することによって達成される。

【0007】

【作用】 本発明では、ビニル系芳香族系炭化水素及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体で、その重合度が50～1000であり、かつ1分子中のスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントを共重合体中1個有している共重合体を吸着している着色剤を含有することが顕著な特徴である。

【0008】 本発明は、発明者等が鋭意検討した結果、スルホン酸ナトリウム基がカーボンブラック等の着色剤表面の官能基に吸着しやすく、またビニル芳香族系炭化水素モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーは油性単量体との相溶性に優れるという知見に基づくものである。

【0009】 すなわち、着色剤表面のキノン性水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等の酸素含有官能基に本発明に係わる共重合体中のスルホン酸ナトリウムからなるセグメントが吸着する結果、一方の油性単量体との相溶性に優れるビニル芳香族系炭化水素モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも1種以上のモノマーが着色剤表面を覆うこととなり着色剤は凝集することなく安定に分散することができるのである。

【0010】 ここで、共重合体中のスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントが複数個ある場合には、これらセグメントが複数のカーボンブラックに吸着するため、複数の着色剤が共重合体の1分子により架橋された状態となり、モノマー中で着色剤の凝集体が形成され、分散性が不良となり好ましくない。なお、共重合体中のスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメント数は、共重合体の平均重合度とスチレンスルホン酸ナトリウムの組成モル分率から算出される。

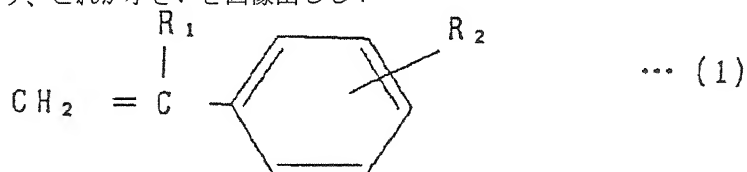
【0011】 また、重合度に関しては、50より小さいとスチレンスルホン酸ナトリウム組成分率が大きくなるため共重合体の水に対する親和性が増し、共重合体の油性モノマーへの溶解性が悪化するばかりでなく、このような共重合体を含有するトナーの帯電性や耐湿性にも悪影響を及ぼす。逆に重合度が1000を越えると、着色

剤の分散を安定化するのに必要な共重合体の量が多くなり、結果として分散系の粘度の増大を招き、製造効率の悪化やトナーの粒度分布がブロード化するため好ましくない。ここで重合度とは重合体を構成する単量体の数という。実際には重合体の分子量を測定して計算する。

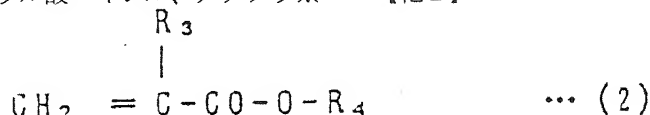
【0012】電子写真用トナーの誘電正接 $\tan \delta$ は0.02以下で、かつ表面電荷密度は 9 nC/cm^2 以上であることが好ましい。誘電正接 $\tan \delta$ が0.02より大きいトナーは、カーボンブラック等の着色剤の分散が不均一であるため、粒子個々の電気物性にばらつきが生じ、均一に摩擦帯電することができず、無帯電や逆帯電トナー粒子が発生し、トナー飛散や地肌かぶりの原因となる。また、表面電荷密度が 9 nC/cm^2 未満であるとトナー飛散や地肌かぶりが発生することが多い。

【0013】ここで、誘電正接 $\tan \delta$ とはトナーに交流電圧を印加した際に流れる伝導電流 (I_d) と誘電分極により流れる反復電流 (I_c) の比であり、 $\tan \delta = I_d / I_c$ で表される。この $\tan \delta$ 値はトナー中のカーボンブラック等の導電性物質の分散性を示す指標であり、カーボンブラックの分散性が悪いと伝導電流が増大するため $\tan \delta$ は大きくなる。測定方法としては、トナーを 20 Kg/cm^2 の圧力でプレスし、ペレット状に成形してこのペレットに 100 KHz の交流を印加し、LCRメーターにより誘電損失を測定する。

【0014】表面電荷密度とはトナーの単位表面積あたりが保持する電荷量であり、これが小さいと画像出しし*



【0018】式中、 R_1 は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子を示し、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、又はビニル基を示す。また、(メタ)アクリル酸エステルとしては、一般式が下式(2)で表されるアクリル系単量体を使用され、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル※



【0020】式中、 R_3 は水素原子又は低級アルキル基を示し、 R_4 は水素原子、炭素数1~12の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、又はビニルエステル基を示す。上記油性単量体とスチレンスルホン酸ナトリウムとの組成比は、一般に上記油性単量体に対するスチレンス

* た時にトナー飛散や地肌かぶりが発生する。トナー中のカーボンブラック等の導電性物質の分散性が悪いとトナーの導電性が増し、電荷保持能力が低下するため表面電荷密度は小さくなる。この表面電荷密度は、トナーとフェライトキャリアとを混合攪拌し、摩擦帯電させた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定し、この値をトナーの比表面積(窒素吸着法により測定)で除することによって算出される。

【0015】

【共重合体の重合】共重合体を得る重合法は特に限定されないが、分散重合法、溶液重合法、乳化重合法がよい。この場合、後述する水と水混和性有機溶媒との混合媒体中で、かつ一般的な分散安定剤及び後述する重合開始剤の存在下で重合させるのが好ましい。

【0016】共重合体の出発原料としての油性単量体は、ビニル芳香族炭化水素単量体又は(メタ)アクリル酸エステル類である。ビニル芳香族炭化水素単量体としては、一般式が下式(1)で表されるものが使用され、具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン、ジビニルベンゼンがあげられ、これらの単独又は2種以上を併用することができる。

【0017】

【化1】

※ル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 δ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等があげられ、これらの単独又は2種以上を併用することができる。

【0019】

【化2】

ルホン酸ナトリウムの組成分率で重量比として30%以下であり、特に20%以下の重量比で用いるのがよい。

【0021】

【共重合体を着色剤表面に吸着させる方法】共重合体を着色剤表面に吸着させる方法は特に限定されない。例え

ば、着色剤、共重合体、共重合体を溶解する媒体の各々の所定量よりなる混合物を攪拌、ボールミル、超音波などの方法で混合分散させればよい。この場合、共重合体を溶解する媒体に対しての着色剤の添加量は50%以下が好ましい。着色剤に対する共重合体の吸着量は、吸着前後の着色剤の重量差で確認できるが、簡易的には混合時間等によって判断してもよい。

【0022】着色剤には、顔料、染料があり、例えばカーボンブラック；ファストエロー、ジスアゾエロー、ジスアゾオレンジ、ナフトールレッドなどの不溶性アゾ顔料（芳香族アミンをジアジカップリングして得られる）；銅フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料；ファナールレーキ、タンニンレーキ、カタノールなどの染色レーキ；イソインドリノエローグリーニッシュやイソインドリノエローレディッシュなどのイソインドリノ系顔料；キナクリドン系顔料；ペリレンスカーレットやペリレンマルーンなどのペリレン系顔料；などがあげられる。共重合体を溶解する媒体としては、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

【0023】

【トナーの製造】懸濁重合法あるいは粉砕法といった一般的方法で本発明の静電荷像用トナーが得られ、製造方法は特に限定されない。懸濁重合法と粉砕法による製造方法を例示として以下に示す。

〔懸濁重合法によるトナー製造〕重合法によるトナー製造では、上記カーボンブラック分散液にさらに重合性単量体を添加し、また必要に応じて従来より公知の電荷制御剤、ワックスが添加されることによりトナー組成物を得ることができる。

【0024】本発明で用いられる重合性単量体としては、ビニル芳香族炭化水素単量体及び（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも一種であり、上記油性単量体として用いたものを用いることができる。懸濁分散する際の分散安定剤としては、それ自体公知の懸濁重合に使用する分散安定剤が使用できるが、粒子の安定性と重合後の重合体粒子からの除去が容易である点から無機分散剤が好ましく、特に難水溶性無機塩微粉末が使用される。具体的には、硫酸カルシウム、リン酸3カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ等

をあげることができる。分散剤の使用量はみず100重量部に対して、0.001～10重量部、特に0.00*

〔共重合体の合成〕

ジメチルスルホキシド（溶媒）	300重量部
スチレン	100重量部
スチレンスルホン酸ナトリウム	2重量部
アゾビスイソブチロニトリル（重合開始剤）	1重量部
過酸化ベンゾイル（重合開始剤）	1重量部

上記の各材料を十分に混合溶解後、窒素気流下で攪拌させながら80℃で10時間溶液重合を行った後、濃縮

* 5～5重量部程度使用するのが好ましい。

【0025】重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物などがあげられ、特に上記単量体に可溶なものが好ましい。また、この他にγ線、加速電子線のようなイオン化放射線や紫外線と各種光増感剤との組み合わせも使用することができる。

【0026】これらの重合開始剤の配合量は、通常用いられている量でよく、一般に仕込単量体当り0.1～10重量部が好ましい。重合温度及び時間は一般に40～100℃の温度で1～50時間が適当である。反応系の攪拌は全体として均質な反応が生じるような緩やかな攪拌でよく、また酸素による重合抑制を防止するために反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行うのが好ましい。

【0027】この重合により生成するトナーの粒径は一般に0.1～30μm、特に1～20μmであり、トナーの粒度分布は比較的均斉であって狭い。トナーは上記粒度範囲の粒状物の形で得られるので、生成した粒子を濾過し、必要により水又は適当な溶剤で洗浄し、乾燥してトナーが得られる。

〔粉砕法によるトナー製造〕粉砕法によるトナー製造では、着色剤へ共重合体に吸着させた後、共重合体の吸着した着色剤と共重合体を溶解する媒体とを遠心分離等により分離し、乾燥させる。その後は、一般的粉砕法の製造による。具体的には、結着樹脂、着色剤、電荷制御剤、離型剤等を混合攪拌する。混合攪拌は低負荷・低せん断力が作用する条件下で行うべきであり、一般にコンカルブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の各種混合攪拌装置で行うことができる。混合攪拌温度は、結着樹脂のガラス転移点（T_g）よりも低い温度とするのがよい。必要な混合攪拌時間は装置の種類、投入量によっても相違するが、一般に10～300分の範囲が適当である。このようにして得られた前混合を常法により熔融混練し、この混練物を粉砕、分級してトナーとする。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

し、溶媒であるジメチルスルホキシド及び蒸留水を揮発させてスチレンとスチレンスルホン酸ナトリウムとより

なる共重合体樹脂（共重合体A）を得た。この共重合体の分子量をGPCにより測定したところ $M_w = 11000$ （平均重合度100）であった。共重合体の組成比をメチレンブルーのスルホン基への吸着特性を利用した分光光度測定より求めたところ $S_t/NaSS$ 組成=99/1であった。この共重合体を共重合体Aとする。 *

*【0029】上述の方法により、スチレンスルホン酸ナトリウム/スチレンの組成比、及び重合開始剤濃度を変化させ下表に示すように種々の共重合体を合成した。

【0030】

【表1】

	重合度	1分子中のスチレンスルホン酸 ナトリウムを有するセグメント数
共重合体A	100	1
共重合体B	800	1
共重合体C	100	3
共重合体D	800	5
共重合体E	30	1
共重合体F	1300	1

【0031】

【実施例1】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
（商品名「MA-100」 三菱化成社製）
共重合体A 3重量部
上記共重合体が十分に溶解せしめられたスチレンモノマー中に上記のカーボンブラックを投入し、2.3mmステンレスボールを用いて20時間ボールミルにより行なうことにより、カーボンブラックのモノマー分散液を得た。

【0032】カーボンブラックはモノマー中に凝集することなく安定に分散され、レーザー回折式粒度分布計により測定したカーボンブラック分散径は0.25 μm であった。

〔トナーの製造〕

カーボンブラック分散液 40重量部
スチレン 40重量部
ブチルメタクリレート 18重量部
ジビニルベンゼン 0.9重量部
ジェチレングリコール 2.5重量部
ジメタクリレート
電荷制御剤1 0.5重量部

（「ボントロンS-44」 オリエン特社製）

電荷制御剤2 0.5重量部

（「カヤセットT-2」 日本化薬社製）

30 アゾビスジメチル 3重量部

バレロニトリル

以上を十分に混合攪拌することによりトナー組成物を得た。これを、水400重量部、第3リン酸カルシウム6.3重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.004重量部より調整した連続相に特殊機化製ホモミキサーを用いて8000rpmで10分間懸濁させることにより、平均径10.3 μm の懸濁油滴を得た。これを80℃で8時間重合を行ない、濾過洗浄を繰り返すことによりトナーを得た。

40 【0033】

【実施例2】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
（商品名「MA-100」 三菱化成社製）
共重合体B 20重量部

上記共重合体が十分に溶解せしめられたスチレンモノマー中に上記のカーボンブラックを投入し、2.3mmステンレスボールを用いて20時間ボールミルにより行なうことにより、カーボンブラックのモノマー分散液を得

た。

【0034】カーボンブラックはモノマー中に凝集することなく安定に分散され、レーザー回折式粒度分布計により測定したカーボンブラック分散径は $0.25\mu\text{m}$ であった。このカーボンブラック分散液を用い、実施例1と同様にトナーを合成した。

【0035】

【比較例1】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
(商品名「MA-100」 三菱化成社製)
共重合体C 1重量部
(共重合体の添加量はスチレンスルホン酸ナトリウムのモル数が実施例1及び2と同一になるように添加した。)

〔トナーの製造〕上記着色剤を用いて実施例1と同様にしてトナーを合成した。

【0036】

【比較例2】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
(商品名「MA-100」 三菱化成社製)
共重合体D 4重量部
(共重合体の添加量はスチレンスルホン酸ナトリウムのモル数が実施例1及び2と同一になるように添加した。)

〔トナーの製造〕上記着色剤を用いて実施例1と同様に

してトナーを合成した。

【0037】

【比較例3】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
(商品名「MA-100」 三菱化成社製)
共重合体E 1重量部
(共重合体の添加量はスチレンスルホン酸ナトリウムのモル数が実施例1及び2と同一になるように添加した。)

〔トナーの製造〕上記着色剤を用いて実施例1と同様にしてトナーを合成した。

【0038】

【比較例4】

〔着色剤の処理〕

スチレン 100重量部
カーボンブラック 15重量部
(商品名「MA-100」 三菱化成社製)
共重合体F 40重量部
(共重合体の添加量はスチレンスルホン酸ナトリウムのモル数が実施例1及び2と同一になるように添加した。)

〔トナーの製造〕上記着色剤を用いて実施例1と同様にしてトナーを合成した。

【0039】

【評価】トナー性能を評価した結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

	カーボン分散径 (レーザー回折法)	トナー性能評価		
		Tan δ	表面電荷密度	複写試験
共重合体 A (実施例 1)	0.25 μm	0.0070	12.1 nC/cm ²	良好
共重合体 B (実施例 2)	0.25 μm	0.0086	11.7 nC/cm ²	良好
共重合体 C (比較例 1)	0.35 μm	0.0216	8.7 nC/cm ²	カブリ発生
共重合体 D (比較例 2)	0.30 μm	0.0242	8.1 nC/cm ²	カブリ発生
共重合体 E (比較例 3)	0.25 μm	0.0316	7.2 nC/cm ²	トナー飛散、カブリ発生
共重合体 F (比較例 4)	1.91 μm	0.0407	6.3 nC/cm ²	トナー飛散、カブリ発生

【0041】実施例 1 のトナーはカーボンブラックがトナー中に均一に微小分散しており十分な黒みを有しており、ペレット状に成形して LCR メーターにより誘電損失を測定したところ $\tan \delta = 0.0070$ 、体積抵抗 $= 1.1 \times 10^9$ であった。このトナーをシリコンコートフェライトキャリアにより現像剤化した時の常温常湿での飽和帯電量は $-30.1 \mu\text{C/g}$ を示し、高温高湿下においてもほとんど帯電量に変化はなく $-28.8 \mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を複写機（商品名「DC-1205」 三田工業社製）に搭載したところ、画像濃度 1.4 の良好な画像であり、2 万枚耐刷による劣化もなかった。

【0042】実施例 2 のトナーについて複写試験を行ったところ、画像濃度 1.4 の良好な画像であり、2 万枚耐刷による劣化もなかった。比較例 1～4 の共重合体を

用いたトナーに於いては $\tan \delta$ が大きく、表面電荷密度が低く、いずれも複写試験をした際にトナー飛散、地肌かぶりなどの問題が発生している。

【0043】

【発明の効果】ビニル系芳香族系炭化水素及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーより選ばれる少なくとも 1 種以上のモノマーとスチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体で、その重合度が 50～1000 であり、かつスチレンスルホン酸ナトリウムからなるセグメントを 1 分子中に 1 個有している共重合体を吸着している着色剤をモノマー中で分散することにより、着色剤を均一に分散することが可能となり、粒子個々に着色剤が均一に含有され、着色性、帯電安定性に優れ、トナー飛散、カブリ等の不具合のない電子写真用トナーを得ることが可能となった。